

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»
Отделение физики твердого тела
Лаборатория спектроскопии твердого тела

Савин Александр Владимирович

Научный доклад

**Динамика решетки и электронные свойства кремниевых наноструктур и
катодных материалов для литиевых и калиевых аккумуляторов на основе
нитридов и оксидов переходных металлов**

Направление подготовки 1.3 «Физические науки»
Специальность 1.3.8 «Физика конденсированного состояния»

Санкт-Петербург
2025

Научный руководитель:

Рогинский Евгений Михайлович, кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ФТИ им. А. Ф. Иоффе

Рецензенты:

Бельтюков Ярослав Михайлович, кандидат физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, ФТИ им. А. Ф. Иоффе

Крылова Светлана Николаевна, кандидат физ.-мат. наук, научный сотрудник, Институт физики им Л.В. Киренского

Содержание

1	Введение	4
2	Апробация работы	8
3	Основное содержание работы	10
3.1	Структурные и динамические свойства LiV_2O_5	10
3.2	Пространственная и электронная структура Li_7MnN_4	15
3.3	Спектроскопия комбинационного рассеяния света кристаллов Li_7MnN_4	17
3.4	Теоретическое моделирование структуры сверхрешеток Si/SiO_2 и анализ их динамических свойств	19
4	Заключение	25

1 Введение

В настоящее время, в виду ограниченности природных ресурсов на планете остро стоит вопрос разработки технологий и эффективных материалов для возобновляемой энергетики. Эти технологии условно можно разделить на технологии генерации энергии и технологии ее сохранения. Причем вопрос сохранения актуален не только для мобильных устройств, а также и для балансировки неравномерного потребления энергии (например в ночное время) при условии избыточной генерации в промышленных масштабах.

Проблема выбора оптимального катодного материала до сих пор является актуальной задачей. Такие катодные материалы как LiCoO_2 и LiFePO_4 широко используются в промышленности, однако имеют весьма умеренную удельную ёмкость (140 mA h/g и 165 mA h/g соответственно).

В качестве альтернативного катодного материала в течении нескольких десятилетий рассматривается оксид ванадия, который обладает широким спектром полиморфных состояний. На начальных этапах велись разработки катодных материалов на основе пентаоксида ванадия V_2O_5 , который является относительно легким нетоксичным и недорогим материалом [1]. Причем выбор оксида ванадия не случаен поскольку ванадий является переходным металлом, который может принимать различные валентные состояния, а также V_2O_5 обладает слоистой структурой, что позволяет относительно легко интеркалировать щелочные металлы в эту структуру.

Катодные материалы, как правило, доступны лишь в форме порошков. Поэтому прямыми структурными методами (например, рентгеновской дифракцией), в лучшем случае, удастся оценить симметрию решетки и параметры ячейки, но затруднительно описать структуру в ближнем порядке. Спектры комбинационного рассеяния света, хотя и дают лишь косвенную информацию о структуре, но весьма чувствительны к изменениям длин связей, то есть, к структурным изменениям ближнего порядка. Именно этот метод наиболее эффективен для мониторинга структурных изменений в катодных материалах. По колебательным спектрам катодных материалов за последние десятилетия накоплен богатый экспериментальный материал [2].

Для успешного спектроскопического анализа необходимо установить корреляций между структурой и колебательными спектрами. Важно иметь надежную схему отнесения линий наблюдаемых в спектрах к определенным типам колебательных мод структурных единиц. Эту задачу можно решить с помощью вычислительных методов, основанных на квантово-механических расчетах электронных и динамических свойств структуры.

Пентаоксид ванадия можно обнаружить с различным структурным упорядочением. Основная α фаза является наиболее высокосимметричной, поскольку атомы упорядочиваются в структуру с пространственной группой (ПГ) $Pm\bar{3}n$, в которой присутствует центр инверсии. Менее симметричная β фаза обладает моноклинной симметрией (ПГ $P2_1/m$) и формируется из альфа фазы под высоким гидростатическим давлением $P_c = 7 \text{ ГПа}$. Также были обнаружены ε - и γ -фазы V_2O_5 .

Богатый полиморфизм пентаоксида ванадия открывает широкие перспективы по интер-

каляции структуры щелочными металлами, причем не только атомами лития, но и натрия, калия и т.д. Как было показано в работе [3], в процессе интеркаляции V_2O_5 атомами лития происходит серия структурных превращений, что отражается в спектрах КР. Используя данные рентгеноструктурного анализа было обнаружено несколько фаз, а именно ε -, δ -, γ - LiV_2O_5 . Образцы были исследованы с помощью метода комбинационного рассеяния света (КР). Полученные спектры удалось объяснить с помощью полуэмпирического расчета фононного спектра [4]. Расчеты с использованием подгоночных параметров относительно простые и не требуют существенных вычислительных ресурсов, однако сильно проигрывают в достоверности результатов расчетам из первых принципов. Поэтому одной из целей данной работы является корректное описание фононного спектра ряда ванадиевых структур, интеркалированных щелочным металлом.

Для полноценной работы аккумулятора кроме проблемы выбора эффективного катодного материала необходимо подобрать соответствующий по электрохимическим характеристикам отрицательный электрод (анод). Изначально в качестве такого материала, использовался графит, который обеспечивает большую емкость (372 мАч г^{-1}) при потенциале 0,1–0,2 В на один ион Li, но страдает от образования твердоэлектролитной интерфазы (SEI), что приводит к плохой скорости и умеренной производительности циклирования [5; 6]. Низкий потенциал литирования графита также приводит к металлизации поверхности, что сокращает срок службы литий-ионных батарей и может вызвать серьезные проблемы безопасности [7]. Поэтому литированный оксид переходного металла $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO), способный обойти проблемы графита [8], был предложен в качестве коммерческого анодного материала. Благодаря высокому рабочему потенциалу (1,5 В на Li^+/Li) и минимальному структурному изменению во время литирования, анодный материал LTO обеспечивает безопасное функционирование, превосходную скорость заряда и сохранение характеристик при многократном циклировании заряд-разряд. Однако эти характеристики достигаются за счет более низкой плотности энергии из-за более высокого рабочего потенциала, чем у графита, и умеренной удельной емкости (150 мАч г^{-1} при скорости 1 С). Таким образом, по-прежнему ведутся поиски более совершенных анодных материалов, например оксиды, нитриды металлов, сульфиды, фосфиды и т. д. [9; 10]. Среди них нитриды переходных металлов лития являются одними из наиболее перспективных анодных материалов [11], которые привлекли большое внимание благодаря своему соответствующему рабочему потенциалу, большой удельной емкости и структурной устойчивости в процессе многократного заряда-разряда [12; 13].

В тройной системе нитридов переходных металлов лития можно найти две группы структур: слоистые структуры типа Li_3N и 3D антифлюоритовые структуры. В случае слоистых нитридов переходных металлов лития соединение $Li_2 \cdot 6 Co_0 \cdot 4 N$ считается наиболее перспективным материалом для отрицательного электрода из-за его большой емкости ($400\text{--}760 \text{ мАч г}^{-1}$), при напряжении потенциала в диапазоне 0,0–1,4 В [14]. Также недавно начато изучение нитридов $Li_{3-2x}Ni_xN$ и $Li_{3-2x}Co_xN$, в диапазоне напряжений 0,02–1 В [15; 16]. Среди нитридов переходных металлов лития, кристаллизующихся в трехмерную антифлюоритовую структуру, Li_7MnN_4 (LMN) привлек наибольшее внимание [17; 18]. Действительно, благода-

ря рабочему потенциалу 1,2 В, можно избежать проблемы металлизации поверхности, обеспечивая при этом более высокое полное напряжение, чем в LTO. Более того, по сравнению с эталонным LTO, LMN обеспечивает гораздо большую удельную емкость 250 мАч г⁻¹ при скорости 1 С [13]. Отличные характеристики в процессе циклов заряд-разряд были приписаны ограниченным структурным изменениям LMN при циклировании, которые удалось связать с адаптивностью решетки к изменению объема элементарной ячейки. Помимо демонстрации впечатляющих электрохимических свойств, LMN демонстрирует уникальную окислительно-восстановительную реакцию: номинальная степень окисления Mn в LMN составляет +5, что редко встречается для атомов Mn, при этом может повышаться до +6 и +7 при электрохимическом окислении в Li_{7-x}MnN₄ [19]. Такие уникальные окислительно-восстановительные свойства заслуживают полного понимания электронной структуры LMN.

Существует всего несколько работ по изучению электронной структуры LMN [20–22], причем результаты этих исследований приводят к противоречивым выводам. Действительно, результаты расчетов в работах [21; 22] интерпретируют электронную структуру LMN как металлическую, однако этот вывод противоречит экспериментам по поглощению [22] (край поглощения 1050 нм, соответствующий значению ширины запрещенной зоны $E_g = 1,18$ эВ). Следовательно, необходимо проведение дополнительных исследований, которые могут дать однозначный ответ о величине ширины запрещенной зоны и природе электронных состояний в LMN.

Наконец, проблема эффективного накопления энергии тесно связана с проблемой генерации электричества. Доля возобновляемых источников в общем мировом производстве электроэнергии постоянно растет, при этом доля солнечной генерации за последние 5 лет выросла примерно на 30 процентов [23]. Однако поиск наиболее эффективных элементов для солнечных батарей ведется до сих пор. Требуется найти материал с высоким КПД и при меньших финансовых затратах. В области микроэлектроники широко используется кремний, благодаря своему соответствующему сочетанию структурных, химических, механических и электронных свойств. Массовое производство и доступность этого химического элемента ввиду распространенности минерала в природе снижает себестоимость электронных компонентов изготовленных на его основе. Алмазоподобный кубический кремний является полупроводником с шириной непрямоугольной запрещенной зоны, равной 1,12 эВ [24; 25]. Однако ввиду того, что оптический переход не прямой, эффективность солнечных элементов на основе кремния невысока. В последние десятилетия активно ведется поиск новых аллотропов Si, поскольку большинство химических и физических свойств зависят от кристаллической структуры, и вполне ожидаемо, что новые кристаллические структуры могут привести к новым свойствам. В результате было предсказано много новых термодинамически стабильных структур кремния и теоретически изучались их свойства [26–28]. В частности, в работе [29] была теоретически предсказана новая аллотропная форма кремния с прямым оптическим переходом и шириной запрещенной зоны 1,36 эВ, что соответствует максимальной теоретической эффективности солнечного элемента (предел эффективности Шокли-Квиссера).

Альтернативой поиска аллотропных фаз кремния является создание композитных гете-

роструктур, таких как сверхрешетки – слоистые структуры, в которых слои кремния чередуются со слоями оксида кремния в направлении роста наноструктуры. Вариация толщин слоев естественным образом приводит к варьированию их фундаментальных свойств, включая электронную структуру. Таким образом, имея надежный теоретический подход можно без дорогостоящего синтеза предсказать конфигурацию наноструктуры с заданными свойствами для конкретной прикладной задачи, что указывает на актуальность исследований в этой области.

В настоящей работе, представлены результаты комбинированного экспериментального и теоретического исследования пространственной структуры, электронных состояний и динамики решетки кристаллов LiMnN_7 , ванадиевых оксидов интеркалированных щелочными металлами и сверхрешеток Si/SiO_2 с особым акцентом на изучение активных в спектрах комбинационного рассеяния света колебательных мод.

Целью научного исследования являлось определение структурного порядка, изучение электронных состояний и установление корреляции особенностей в спектрах КР с типом фононов ванадиевых бронз, литий-марганцевых нитридов и сверхрешеток Si/SiO_2 , с целью получения информации о динамике решетки и разработке неразрушающей методики диагностики образцов.

Научная новизна работы:

1. Определена симметрия и пространственное упорядочение атомов динамически стабильной дельта и эпсилон фазы пентаоксида ванадия интеркалированного щелочным металлом через расчет фононных свойств в рамках теории функционала плотности.
2. Рассчитаны спектры комбинационного рассеяния света ванадиевых бронз, и проведен сравнительный анализ позволивший установить корреляцию структура–спектр.
3. Изучена пространственная и электронная структура LiMnN_7 , установлено присутствие магнитного упорядочения и объяснена природа состояний валентной зоны.
4. Получены экспериментальные спектры комбинационного рассеяния света LiMnN_7 . Выполнены расчеты рамановского тензора в рамках теории функционала плотности, с помощью которых объяснены изменения в спектрах в процессе деградации образца в открытой атмосфере.
5. Разработана неразрушающая методика диагностики качества структуры при ее использовании в качестве электродного материала.
6. Предсказаны устойчивые конфигурации короткопериодных сверхрешеток Si/SiO_2 с помощью изучения их динамических и упругих свойств.
7. Рассчитаны спектры комбинационного рассеяния света сверхрешеток Si/SiO_2 которые могут быть использованы для определения типа сверхрешеток и толщин отдельных слоев.

Научная и практическая значимость:

Результаты полученные в работе, являются оригинальными и расширяют область знаний о материалах, имеющих потенциал в практическом применении в качестве элементов солнечных панелей и элементов аккумуляторных батарей. Используемые в работе теоретические подходы позволяют провести оценку фундаментальных свойств материала еще до его реального синтеза, что существенно облегчает поиск новых функциональных материалов, а разработанные методики диагностики образцов могут быть успешно использованы в процессе технологического процесса с целью определения оптимальных режимов работы.

2 Апробация работы

По результатам работы опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах:

1. Е.М. Рогинский, М.Б. Смирнов, Д.В. Панькин и А.В. Савин. “Электронная структура и нелинейные оптические свойства сверхрешеток на основе кварца и кремния”. ФТТ **66**(11) с.2064 (2024).
2. М.Б. Смирнов, Н.Р. Григорьева, Д.В. Панькин, Е.М. Рогинский и А.В. Савин. “Полярные оптические фононы в сверхрешетках Si/SiO₂”. Физика и техника полупроводников **58**(1), с.21 (2024).
3. Dmitrii Pankin, Mikhail Smirnov, Evgenii Roginskii, Aleksandr Savin, Ilya Kolesnikov, and Anastasia Povolotckaia. “Density Functional Study of Structural and Vibrational Properties of α -Moganite”. Photonics **10**(12), pp.1346 (2023).
4. Mikhail Smirnov, Evgenii Roginskii, Aleksandr Savin, Nurlan Mazhenov, and Dmitrii Pankin. “Density-Functional Study of the Si/SiO₂ Interfaces in Short-Period Superlattices: Structures and Energies”. Coatings **13**(7), pp.1231 (2023).
5. Mikhail Smirnov, Evgenii Roginskii, Aleksandr Savin, Aleksandr Oreshonkov, and Dmitrii Pankin. “Density-Functional Study of the Si/SiO₂ Interfaces in Short-Period Superlattices: Vibrational States and Raman Spectra”. Photonics **10**(8), pp.902 (2023).
6. Y. Zhou, E.M. Roginskii, K.S. Smirnov, M.B. Smirnov, A.V. Savin, O. Nguyen, J.-P. Pereira-Ramos, and R. Baddour-Hadjean. “Insights into the Electronic Structure and Vibrational Dynamics of Li₇MnN₄ Anode Material for Li-ion Battery: A Combined Experimental and Computational Study”. Journal of Alloys and Compounds **921**, pp.166004 (2022).
7. М.Б. Смирнов, Д.В. Панькин, Е.М. Рогинский и А.В. Савин. “Теоретическое исследование структуры и колебательных спектров сверхрешеток Si/SiO₂”. ФТТ **64.11**, с. 1701. (2022).

И одна статья принята в журнал: Е.М. Рогинский, А.В. Савин и Е. А. Панкрушина "Структурные, электронные и термодинамические свойства пентаоксида ванадия интеркалированного литием." ФТТ (принята в печать) (2025).

Результаты работы доложены на всероссийских и международных конференциях:

- А.В. Савин, Е.М. Рогинский, М.Б. Смирнов и Д.В. Панькин. “Поиск равновесных структур и динамические свойства кремний-оксидных сверхрешеток”. В: Сборник тезисов докладов XXVI Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (25—29 нояб. 2024). СПб-ПУ. Санкт-Петербург, Россия, 2024, с. 49.
- А.В. Савин и Е.М. Рогинский. “Ab Initio моделирование термодинамических свойств кристаллического пентоксида ванадия в рамках квазигармонического приближения”. В: Сборник тезисов докладов XIII конгресса молодых ученых университета ИТМО. XIII Конгресс Молодых Ученых ИТМО (8—11 апр. 2024). ИТМО. Санкт-Петербург, Россия.
- Е.М. Рогинский, М.Б. Смирнов, А.В. Савин и Д.В. Панькин. “Квантовомеханическое изучение структурного фазового перехода в кристалле тридимита и сверхрешетки Si/SiO₂ на его основе”. В: Сборник тезисов докладов XXIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (3—6 окт. 2023). ТГУ. Тверь, Россия, 2023, с. 132.
- А.В. Савин и Е.М. Рогинский. “Динамика решетки и фазовый переход в пентаоксиде ванадия интеркалированном литием”. В: Тезисы III Международной конференции «Физика конденсированных состояний–2023» (29 мая—3 июня 2023). ИФТТ РАН. Черноголовка, Россия, 2023, с. 71
- А.В. Савин и Е.М. Рогинский. “Динамика решетки и фазовый переход в пентаоксиде ванадия интеркалированном литием”. В: Первая Всероссийская конференция по компьютерному материаловедению (30 окт.—2 нояб. 2023). Skoltech. Москва, Россия, 2023.
- А.В. Савин и Е.М. Рогинский. “Модель структурного фазового перехода в ванадиевых бронзах LiV₂O₅”. В: Сборник тезисов докладов XXIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (3—6 окт. 2023). ТГУ. Тверь, Россия, 2023, с. 179.
- А.В. Савин и Е.М. Рогинский. “Электронные состояния и оптические свойства ванадиевых бронз”. В: Сборник тезисов докладов XII конгресса молодых ученых университета ИТМО (3—6 апр. 2023). ИТМО. Санкт-Петербург, Россия, 2023.
- А.В. Савин и Е.М. Рогинский. “Динамические свойства пентаоксида ванадия интеркалированного литием”. В: Сборник тезисов докладов XI конгресса молодых ученых университета ИТМО (4—8 апр. 2022). ИТМО. Санкт-Петербург, Россия, 2022.
- А.В. Савин и Е.М. Рогинский. “Поиск равновесной структуры ванадиевой бронзы при интеркаляции щелочными металлами”. В: Тезисы докладов международной конференции ФизикА.СПб (17—21 окт. 2022). ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Санкт-Петербург, Россия, 2022, с. 238—239

- А.В. Савин и Е.М. Рогинский. “Электронная структура и динамика решетки Li_7MnN_4 анодного материала литий-ионных аккумуляторов”. В: Сборник тезисов докладов XXIV Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (28 нояб.—2 дек. 2022). СПбПУ. Санкт-Петербург, Россия, 2022, с. 111.
- А.В. Савин, Е.М. Рогинский, Д.В. Панькин и М.Б. Смирнов. “Квантово-химическое исследование структуры и колебательных спектров сверхрешеток Si/SiO_2 ”. В: Тезисы докладов XIV Международной конференции «КРЕМНИЙ – 2022» (26—30 сент. 2022). ИФП СО РАН. Новосибирск, Россия, 2022, с. 129.
- А.В. Савин. “Структурный аспект индуцированного давлением фазового перехода в кристобалите SiO_2 ”. В: Тезисы II Международной конференции Физика конденсированных состояний-2021 (31 мая—4 июня 2021). ИФТТ РАН. Черноголовка, Россия, 2021, с. 376.
- А.В. Савин, Е.М. Рогинский и М.Б. Смирнов. “Атомистический механизм индуцированного давлением фазового перехода в кристобалите SiO ”. В: Сборник тезисов докладов XXII Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (23—27 нояб. 2020). СПбПУ. Санкт-Петербург, Россия, 2020, с. 14.
- А.В. Савин, Е.М. Рогинский и М.Б. Смирнов. “Электронная структура и диэлектрические функции полиморфных модификаций кристобалита”. В: Сборник тезисов докладов XXI Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (25—29 нояб. 2019). СПбПУ. Санкт-Петербург, Россия, 2019, с. 23.

3 Основное содержание работы

3.1 Структурные и динамические свойства LiV_2O_5

С тех пор, как была обнаружена возможность электрохимической интеркаляции лития в матрицу V_2O_5 (LiV_2O_5 бронзы), многочисленные исследования были направлены на применение интеркалированных структур в качестве катода в аккумуляторных батареях [30]. Ввиду того, что слои из которых состоит пентаоксид ванадия, связаны между собой слабым, Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием, а сами атомы ванадия относятся к группе переходных металлов с переменной валентностью, процесс интеркаляции протекает без существенных энергетических затрат, что потенциально обеспечивает высокую емкость и хорошую электронную проводимость [31].

Известно, что при нагревании LiV_2O_5 испытывает ряд фазовых переходов [32]: $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5 \rightarrow \varepsilon\text{-LiV}_2\text{O}_5 \rightarrow \gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$. Стоит отметить, что химический синтез ванадиевых

бронз обычно приводит к формированию наиболее устойчивой гамма фазы $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$, которая существенно отличается от фазы $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$ по строению каждого слоя. Последнюю, как правило, получают электрохимической интеркаляцией лития в V_2O_5 [33], ввиду того, что такой синтез сопровождается минимальным выделением тепла. Структура $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$ определялась неоднократно с помощью рентгеноструктурного анализа (см. например [32—34]). Дельта фаза ванадиевой бронзы $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$ сохраняет слоистую структуру (как и в V_2O_5), однако соседние слои сдвинуты по отношению друг к другу в направлении $[010]$ на половину параметра решётки ($b/2$). Вследствие этого был сделан вывод о сохранении центра инверсии в интеркалированной структуре $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$ как и в объемном V_2O_5 , что предполагает одинаковую валентность для всех атомов V.

Из эксперимента была определена пространственная группа дельта фазы – $Cmcm$, при этом элементарная ячейка удвоена в направлении, перпендикулярном к слою $[001]$. Однако в эксперименте [35] также рассматривалось упорядочение атомов в структуре дельта фазы без центра инверсии, поэтому вопрос однозначного определения структурного порядка остается открытым.

О динамических свойствах (полученных по данным как эксперимента, так и расчетов) наиболее устойчивой фазы $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ сообщается во многих работах, в то время как для дельта фазы $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$, так и для метастабильной $\varepsilon\text{-LiV}_2\text{O}_5$ такие данные отсутствуют.

В работе расчеты проводились в рамках метода функционала плотности с помощью программы ABINIT [36]. В расчетах использовались функционалы, обменно-корреляционная часть которых описывалась в приближении обобщенных градиентов с учетом поправок Хаббарда (GGA+U) [37], использовались оптимизированные нелокальные сохраняющие норму псевдопотенциалы [38]. Расчеты динамических и диэлектрических свойств проводились, используя структурные параметры, полученные в результате оптимизации геометрии.

Структура пентаоксида ванадия состоит из цепочек O1-V-O2 соединенных между собой “мостичковыми” атомами кислорода O3, как показано на Рисунке 1.

Результаты релаксации структурных параметров показали хорошее согласие с экспериментом, как показано в таблице 1, что говорит об адекватности выбранной модели расчета.

Согласно литературным данным интеркаляция V_2O_5 атомами лития приводит, во-первых, к внедрению последнего в межслоевое пространство, а во-вторых, к перестройке структуры, которая связана со смещением слоев друг относительно друга вдоль короткой кристаллографической оси на половину периода, в конечном итоге возникает дельта фаза $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$ [35].

Рентгеноструктурный анализ предсказывает две возможные пространственные группы для этой структуры, одна центрo-симметричная Amm и не центрo-симметричная $A2_1an$. Согласно [32] при повышении температуры до $T_c=433$ К происходит перестройка структурного порядка, сопровождаемая восстановлением взаимного расположения слоев, как в исходном неинтеркалированном V_2O_5 [32]. Такое строение ванадиевой бронзы называли эпсилон фазой $\varepsilon\text{-LiV}_2\text{O}_5$. Для $\varepsilon\text{-LiV}_2\text{O}_5$ эксперимент также предсказывает две близких структуры: центросимметричную $Pmmn$ и с отсутствием центра инверсии $P2_1mn$.

Для устранения неоднозначности в определении структурного порядка была проведена

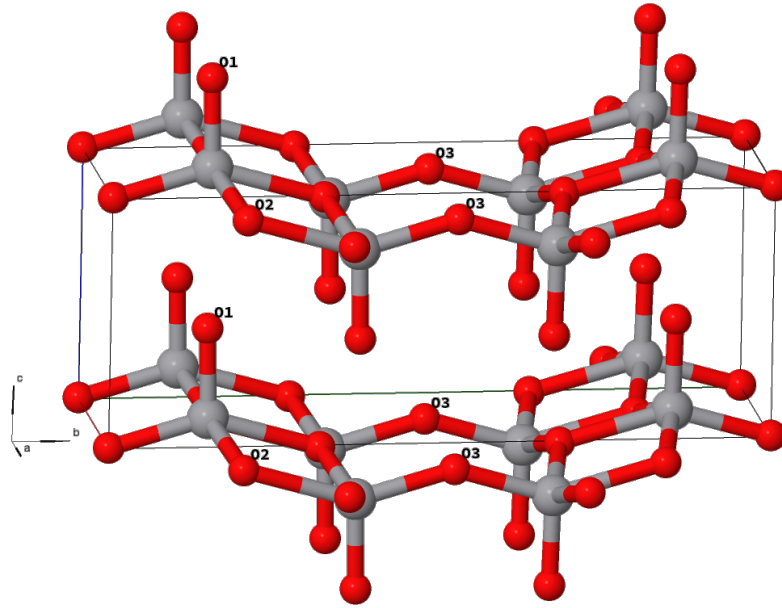


Рис. 1: Элементарная ячейка кристаллического V_2O_5 . Серые шарики – атомы ванадия, маленькие красные шарики – атомы кислорода.

Таблица 1: Параметры решетки и координаты атомов пентаоксида ванадия α - V_2O_5 .

Параметр	Эксперимент ¹	Расчет LDA ²	Расчет GGA+U
Параметры решетки			
a , Å	11.539	11.512	11.568
b , Å	3.572	3.564	3.568
c , Å	4.379	4.368	4.196
Позиции атомов, отн. ед.			
V	(0.149, 0, 0.108)	(0.167, 0, 0.114)	(0.1491, 0, 0.1070)
O1	(0.15, 0, 0.471)	(0.168, 0, 0.486)	(0.1477, 0, 0.4868)
O2	(0.318, 0, 0.993)	(0.317, 0, 0.995)	(0.3138, 0, 0.9951)
O3	(0.0, 0, 0.006)	(0.0, 0, -0.004)	(0.0, 0, 0.0065)

¹ Параметры из работы [39]

² Расчеты из работы [40]

серия расчетов динамики решеток данных материалов, где в качестве начальных параметров выбирались структуры с таким пространственным упорядочением атомов, где присутствует центр инверсии.

Расчет фононного спектра δ - LiV_2O_5 в центре (Γ -точка) и в граничной точке Z зоны Бриллюэна (ЗБ) показал наличие “нестабильных” мод, частоты которых обладают мнимой величиной, что указывает на неустойчивость центро-симметричной структуры *Стст*. Данные “нестабильные” моды, главным образом, характеризуются смещением “мостичковых” атомов O3, связывающих V-O цепочки, причем, в случае центрозонного фонона, атомы O3 смещаются синфазно, а в случае краезонного фонона атомы смещаются в противофазе в соседних слоях.

Наличие мод с мнимыми частотами в фононном спектре указывает на неустойчивость

данных структурных конфигураций, которые не отвечают минимуму энергии, смещение атомов вдоль нормальных координат “неустойчивых” мод не вызывает возвращающих сил, а наоборот приводит к понижению энергии. Однако при таких смещениях теряются некоторые операции симметрии. В работе была разработана методика искажения структуры вдоль нормальных координат “мнимых” мод с целью поиска новой устойчивой конфигурации, с последующим восстановлением симметрии равновесной структуры. Эта методика была применена ко всем неустойчивым модам, в результате чего построена диаграмма “группа-подгруппа” (связь родительской фазы с производными полиморфами) которая приведена на рис. 2. Следует отметить, что в спектрах структур с ПГ $Cmc2_1$ и $Pnnm$ были вновь обнаружены моды с мнимыми частотами, поэтому была выполнена операция искажения вдоль мнимых мод повторно. Как результат, была установлена симметрия динамически стабильной дельта фазы, пространственная группа которой $Pna2_1$.

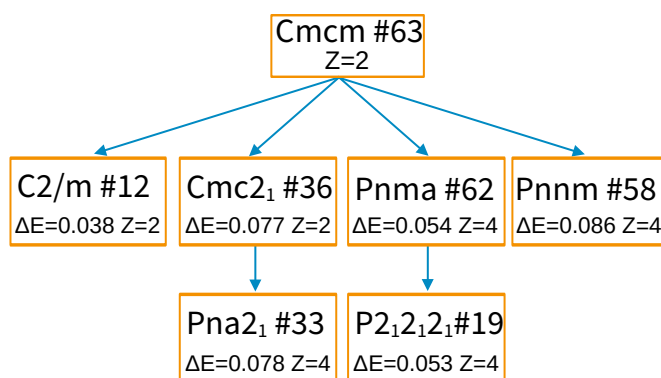


Рис. 2: Диаграмма группа-подгруппа для родительской фазы δ - LiV_2O_5 . ΔE – разница энергии структуры по отношению к родительской фазе, Z – число формульных единиц.

Аналогичная работа была выполнена для бронзы ϵ - LiV_2O_5 . Результат такого анализа представлен на диаграмме “группа-подгруппа” на рис. 3.

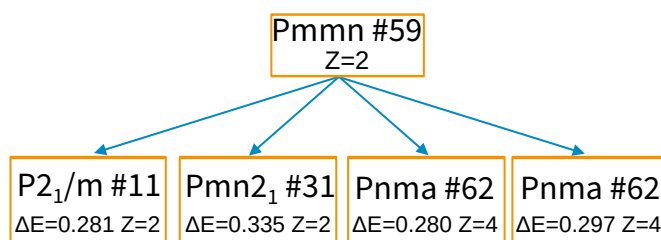


Рис. 3: Диаграмма “группа-подгруппа” для родительской фазы ϵ - LiV_2O_5 . ΔE – разница энергии структуры по отношению к родительской фазе, Z – число формульных единиц.

Из диаграммы следует, что наиболее выгодной является структура с симметрией $Pmn2_1$, именно эта группа рассматривается как одна из возможных в эксперименте [32]. Таким образом, как дельта, так и эpsilon фаза LiV_2O_5 согласно расчетам демонстрируют отсутствие центра инверсии. Это обстоятельство определяет правила отбора в спектроскопии комбинационного рассеяния света. Согласно теоретико-групповому анализу разложение фононов в центре ЗБ по неприводимым представлениям дельта ($Cmc2_1$) и эpsilon фазы (ПГ $Pmn2_1$) имеет следующий вид:

$$\Gamma = 15A_1 \oplus 8A_2 \oplus 7B_1 \oplus 15B_2, \quad (1)$$

где все моды, за исключением тех, что преобразуются по НП A_2 , оптически активные.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР) света – это прецизионная методика, позволяющая детектировать локальные изменения структурных параметров в результате какого-то воздействия на вещество, например, в результате структурного фазового перехода. Был рассчитан СКР для эpsilon и дельта фазы LiV_2O_5 и результат построен на рис. 4

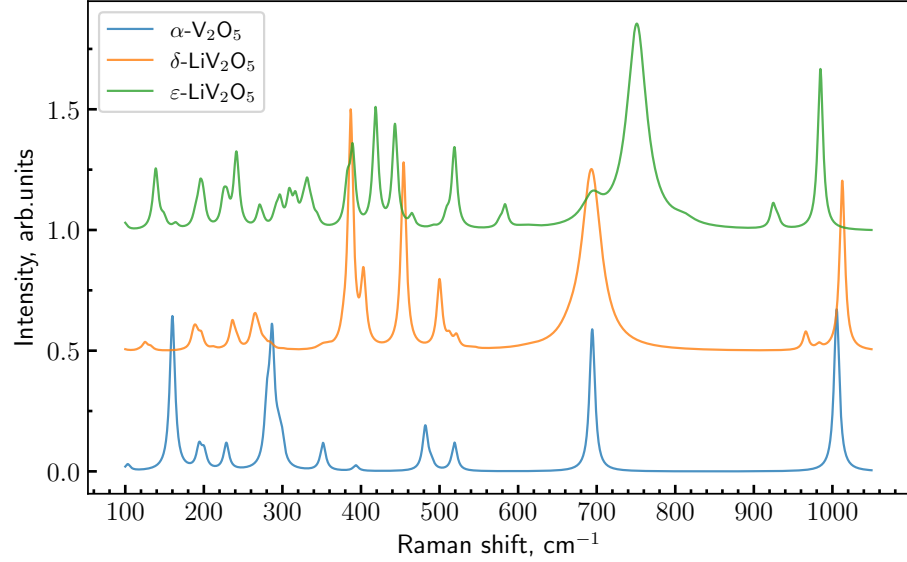


Рис. 4: Спектры комбинационного рассеяния света эpsilon и дельта полиморфа LiV_2O_5 , рассчитанные для термодинамически устойчивых $Cmc2_1$ и $Pmn2_1$ фаз, в сравнении с рассчитанным спектром исходного порошка $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$.

Несмотря на идентичность разложения, спектры имеют существенные отличия в высокочастотной области, где наблюдается дублет состоящий из сильной линии и слабого сателлита на низкочастотном крыле. При этом разница в положении этих интенсивных линий двух фаз составляет примерно 25 cm^{-1} . Стоит отметить, что смещение высокочастотной линии дельта фазы по отношению к положению линии исходного V_2O_5 наблюдается в сторону увеличения частоты, а для эpsilon фазы смещение происходит в низкочастотную область.

В работе были проанализированы векторы атомных смещений колебательных мод, соответствующие наиболее интенсивным высокочастотным линиям в спектре КР, и установлено, что данные моды являются валентными колебаниями $V1\text{-O}1$ ($V2\text{-O}1$), в которых смещения атомов кислорода $O1$ происходят вдоль связи. Необходимо отметить, что длина связи $V1\text{-O}1$ самая короткая в бронзах, поэтому эти валентные колебания самые высокочастотные.

Стоит напомнить, что эpsilon и дельта фазы отличаются взаимным расположением слоев вдоль короткой кристаллографической оси. Смещение одного слоя по отношению к другому на половину периода в $\epsilon\text{-LiV}_2\text{O}_5$ приводит к тому, что плоскость, образованная атомами $O1\text{-Li-O}1$, больше не перпендикулярна плоскости слоя, что приводит к ослаблению взаимодействия атомов $O1$ и ближайшего к нему Li . Ослабление взаимодействия приводит к

смягчению частоты, что объясняет разность частот валентных колебаний в ϵ и δ -фазах. Ранее, в работе [41], экспериментально регистрировался спектр КР для частично интеркалированной структуры ϵ - $\text{Li}_{0.52}\text{V}_2\text{O}_5$ и δ - LiV_2O_5 . Сравнение экспериментальных спектров бронз со спектром объемного α - V_2O_5 в высокочастотной области (рис. 4 статьи [41]) демонстрирует указанную выше тенденцию, что лишний раз подтверждает достоверность, полученных в настоящей работе результатов.

Таким образом установлено, что с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света можно определить пространственное строение ванадиевых бронз в процессе интеркаляции в режиме реального времени.

На основании исследований структурных свойств ванадиевых бронз интеркалированных литием δ , ϵ - LiV_2O_5 , был рассмотрен механизм интеркаляции пентаоксида ванадия атомами калия, который, как ожидается, при меньшей стоимости сохранит катодные характеристики ванадиевых бронз. Была проведена оптимизация структурных параметров всех упомянутых на рисунках 2, 3. Было установлено, что ванадиевая бронза интеркалированная калием формирует структуру с пространственной группой $R\bar{3}m$. Таким образом, установлено, что интеркаляция α - V_2O_5 атомами калия приводит к атомному упорядочению близкому по структуре к ϵ -фазе литиевой бронзы.

3.2 Пространственная и электронная структура Li_7MnN_4

В работе выполнено комплексное исследование структуры и электронных свойств литий-марганцевого нитрида Li_7MnN_4 (LMN), материала, который потенциально может быть использован в качестве отрицательного катода в литий-ионных аккумуляторных батареях. LMN кристаллизуется в пространственной группе $P\bar{4}3n$ [17], с кубической симметрией. Проекция элементарной ячейки показана на рисунке 5. Использование метода Ритвельда для рентгенограммы LMN позволило уточнить величину параметра решетки, которая составляет $a = 9.561 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением $9.555 \text{ \AA}$, полученным в работе Cabana et al. [18].

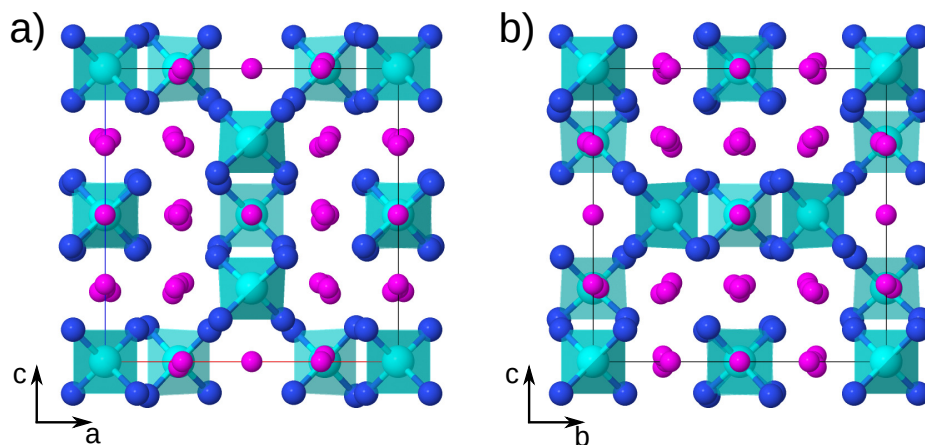


Рис. 5: Вид элементарной ячейки LMN, проецируемый на кристаллографическую плоскость ac и cb . Голубые кружки – атомы марганца, синие – атомы азота и розовые – атомы лития.

Структура LMN состоит из тетраэдров MnN_4 , а пространство между ними заполнено атомами Li, которые стабилизируют структуру. В простой кубической элементарной ячейке атомы Mn занимают позиции Уайкоффа (WP) $6c$ и $2a$ с локальной симметрией $\bar{4}$ и 23 соответственно. Таким образом, в структуре имеется два типа атомов марганца – высокосимметричные атомы Mn1, расположенные на поверхностях кубической элементарной ячейки, и низкосимметричные Mn2, которые расположены в вершинах и в центре элементарной ячейки. Кроме того, в структуре имеется пять симметрично неэквивалентных атомов Li. И два типа атомов N занимающих общую позицию Уайкоффа и высокосимметричную позицию с кратностью 8 и локально симметрией 3 (содержит ось третьего порядка).

В работе, в рамках теории функционала плотности, была выполнена оптимизация структурных параметров, которая показала хорошее согласие с экспериментом, и рассчитана электронная зонная структура LMN. Дисперсионная зависимость ветвей в зоне Бриллюэна вдоль высокосимметричных направлений представлена на рисунке 6. Расчет был выполнен в приближении независимых спиновых состояний (spin-unrestricted), электронные состояния со спином вверх на дисперсии построены черным цветом, а со спином вниз – красным. Можно наблюдать значительную разницу между электронными состояниями “спин вверх” и “спин вниз” вблизи энергии Ферми (которая для простоты восприятия установлена в начало координат энергетической оси), что подчеркивает необходимость использования спин-поляризованных расчетов для анализа электронной структуры этого материала. Самая высоко-энергетичная валентная зона состоит из 16 состояний со “спин вверх” поляризацией, в то время как дно зоны проводимости имеет смешанный характер и состоит из “спин вверх” и “спин вниз” электронных состояний (рисунок 6). Оптический переход непрямозонный, – верх валентной зоны находится в Γ -точке, а низ зоне проводимости – в R -точке зоны Бриллюэна. Рассчитанное значение ширины запрещенной зоны $E_g = 0.95$ эВ близко к экспериментальной оценке 1.18 эВ из спектров поглощения [22].

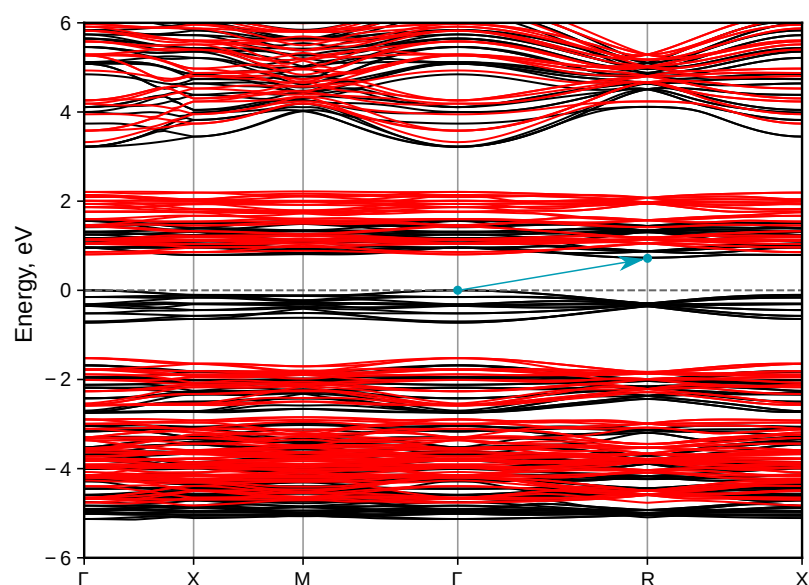


Рис. 6: Рассчитанная электронная зонная структура LMN. Непрямой оптический переход показан стрелкой, см. подробности в тексте.

Анализ природы состояний валентной зоны можно выполнить с помощью метода построения проецируемой плотности состояний (PDOS). Был обнаружен пик в области уровня Ферми для проекций на электронные состояния локализованные на атомах N и Mn, что указывает на то, что самая высокоэнергетичная зона сформирована этими состояниями, а вклад атомов Li в эту зону практически отсутствует. Более детальное разложение на s- p- и d-орбитали показало, что валентная зона образована 3d-электронами атомов Mn и 2p-электронами атомов N. Этот вывод воспроизводит экспериментальные результаты, полученные из спектров электронного парамагнитного резонанса [20].

Анализ заселенности Малликена, выполненный в работе, подтверждает это предположение. Действительно, анализ состояний атомов Mn показывает незаполненную 4s-орбиталь и занятые 5ю электронами 3d-орбитали, тогда как p-орбитали азота приобретают дополнительную электронную плотность. Анализ Малликена дает наиболее стабильную конфигурацию с разницей числа состояний со спином вверх и вниз, равной 16.0, что согласуется с результатом, полученным при исследовании зонной структуры.

3.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света кристаллов Li_7MnN_4

Элементарная ячейка LMN содержит 96 атомов, и, следовательно, фононный спектр структуры содержит 285 оптических колебательных мод и 3 акустические. Разложение фононного спектра по непреводимым представлениям было выполнено с помощью метода индуцированных непреводимых представлений и имеет следующий вид:

$$\Gamma_{\text{optic}} = 9A_1 + 11A_2 + 20E + 37T_1 + 38T_2. \quad (2)$$

За исключением мод A_2 и T_1 , которые запрещены правилами отбора, все остальные являются активными в КР-спектре, и поэтому можно ожидать не более 67 пиков в спектре комбинационного рассеяния LMN.

Экспериментальные КР-спектры LMN, зарегистрированные при 293 K и 130 K, построены на Рисунке 7, где они сравниваются с КР-спектром, рассчитанном в рамках теории функционала плотности. За исключением меньшей полуширины линий и небольшого смещения частот, между двумя экспериментальными спектрами нет существенной разницы.

Стоит отметить, что рассчитанный спектр удовлетворительно воспроизводит экспериментальный. Наибольший интерес вызывает высокочастотная область спектра, которая содержит наиболее интенсивные пики. Учитывая положение и интенсивность, линии на частоте около 700 cm^{-1} , ее следует отнести к полностью симметричной моде A_1 . Анализ смещения атомов для этой моды из расчетов показал, что ее можно охарактеризовать как симметричное валентное колебание Mn–N в тетраэдрах $\text{Mn1}(\text{N1})_4$ (дышащая мода). Синхронное изменение длины связей приводит к значительному изменению общей поляризуемости, которая индуцирует высокую интенсивность соответствующего пика в спектре. Примечательно, что в моде A_1 изменяются только связи Mn–N из “низкосимметричных” тетраэдров $\text{Mn1}(\text{N1})_4$,

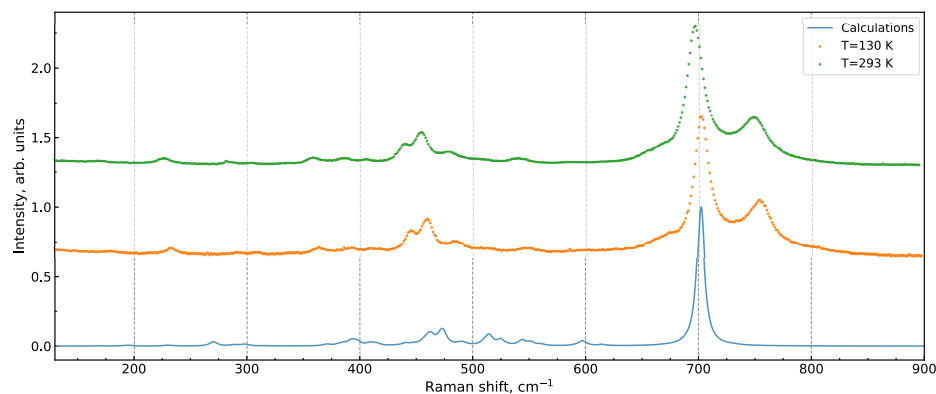


Рис. 7: Экспериментальные ($\lambda_0 = 633$ nm) КР-спектры, записанные при $T = 293$ K (зеленый цвет) и при $T = 130$ K (оранжевый цвет) и рассчитанный (светло голубой цвет) спектр соединения LMN.

тогда как связи Mn–N “высокосимметричных” тетраэдров $\text{Mn}_2(\text{N}_2)_4$ остаются неизменными.

Кристаллы Li_7MnN_4 очень чувствительны к влаге и обладают реакционной способностью на воздухе [42]. На Рисунке 8а показан КР-спектр в высокочастотном диапазоне в зависимости от времени воздействия влаги в атмосфере.

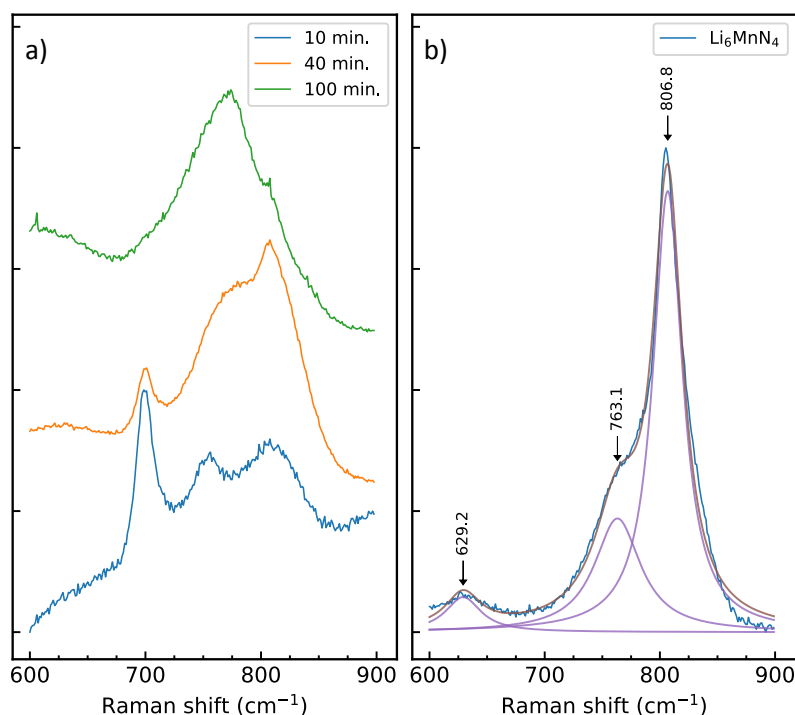


Рис. 8: а) Спектры комбинационного рассеяния образца порошка LMN, полученные через 10 min, 40 min and 100 min после открытия воздушной ячейки. б) Спектр комбинационного рассеяния электрохимически окисленного электродного образца Li_6MnN_4 в воздухонепроницаемой камере.

Спектр, зарегистрированный после 10-минутного воздействия воздуха, по-прежнему демонстрирует интенсивный пик A_1 на частоте 700 cm^{-1} , при этом новая широкая полоса возникает на частоте 810 cm^{-1} . После 40-минутного воздействия воздуха относительная интенсивность этой новой полосы 810 cm^{-1} сильно возрастает, и появляется дополнительный пик 770 cm^{-1} , тогда как относительная интенсивность пика A_1 на частоте 700 cm^{-1} значительно

снижается. Для сравнения, на Рисунке 8b построен спектр электрохимически окисленного Li_6MnN_4 , как видно из рисунка, в спектре наиболее интенсивным является полоса на частоте 806.8 см^{-1} , что соответствует новому пику в спектрах Li_7MnN_4 , находящемуся долгое время в атмосфере, что говорит о полной деградации образца.

Эти результаты показывают, что спектроскопия комбинационного рассеяния является эффективным методом для контроля целостности сильно гигроскопического образца LMN и определения степени окисления Mn в анодном материале LMN, как недавно сообщалось для Ni в катоде $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [43]. Это открывает возможность изучения окислительно-восстановительного механизма, задействованного в LMN при электрохимическом воздействии.

3.4 Теоретическое моделирование структуры сверхрешеток Si/SiO₂ и анализ их динамических свойств

Граница раздела оксид-полупроводник является ключевым элементом МОП-транзисторов, широко используемых в современной электронике. В кремниевой электронике используется преимущественно SiO₂. Требование миниатюризации ставит перед технологами задачу выращивания сверхтонких оксидных слоев, что приводит к необходимости понимания законов формирования границ разделов на атомарном уровне.

В работе рассмотрены несколько конфигураций сверхрешеток (CP) Si/SiO₂ с различными типами интерфейсами и толщинами слоев. Для каждого типа найдены динамически стабильные структуры, и рассчитаны значения упругих деформаций в материалах слоев. Также были найдены энергии образования гетероструктур из объемных материалов. Стабильность обнаруженных структур была проверена путем расчета динамических свойств.

Серьезной проблемой в теоретическом исследовании гетероструктур является выбор пространственной модели. Как правило, начальная конфигурация выбирается на основе кристаллической структуры исходных материалов. В данном случае, это кристаллический кремний и одна из кристаллических модификаций кремнезема. Окончательная структура определяется в процессе оптимизации геометрии. Применительно к гетероструктурам, результат такого моделирования зависит от выбора той или иной полиморфной модификации SiO₂. Для выбора наиболее подходящей конфигурации необходимо перебрать все возможные варианты и сравнить их энергии образования.

Такие оценки были проведены для нескольких типов границ раздела Si с различными полиморфами SiO₂: кристобалит[44–46], кварц[47; 48], тридимит[45; 46]. Однако в любом упомянутом случае структура, полученная в процессе оптимизации, должна быть стабильной. Чтобы проверить стабильность, необходимо рассчитать фононный спектр и убедиться, что в нем нет фононов с мнимыми частотами во всей зоне Бриллюэна (ЗБ). Причем, ранее такая проверка не проводилась. Поэтому в первую очередь в работе изучался фононный спектр модельных структур.

Помимо различных структурных моделей CP Si/SiO₂, изучалось влияние на фононный

спектр вариации толщин отдельных слоев Si и SiO₂. Был рассчитан фононный спектр для каждой структуры и оценена их динамическая устойчивость. Также было проведено моделирование спектра комбинационного рассеяния исследуемых систем, что позволило выявить их характерные спектроскопические особенности. Спектроскопия комбинационного рассеяния доказала свою эффективность как высокоинформативный и чувствительный метод для неразрушающего анализа гетероструктур, таких как сверхрешетки. Спектральные особенности позволили различить между собой СР с различной толщиной слоев. Таким образом, было показано, что спектроскопия комбинационного рассеяния может использоваться для определения типа короткопериодных СР Si/SiO₂. В работе [49] удалось использовать данные о частотном положении спектральных линий для оценки толщины слоев. Однако до сих пор никто еще не проанализировал полученные спектры комбинационного рассеяния с применением прецизионных квантово-механических расчетов.

В качестве начальной была выбрана структура основанная на прямом соединении двух кубических решеток кремния и β -кристобалита в направлении [001]. Оказалось, что кремниевая подрешетка сохраняет свою квазикубическую структуру, тогда как оксидный слой существенно деформируется за счет вращения тетраэдров SiO₄ вокруг оси СР. Такие вращения тетраэдров преобразуют кубический β -кристобалит в тетрагональный $\tilde{\beta}$ -кристобалит. Этот структурный переход обеспечивает гибкость решетки кристобалита и позволяет ему образовывать гладкие границы раздела с кремниевой решеткой, несмотря на значительное несоответствие параметров решеток. Структура данной СР показана на рисунке 9.

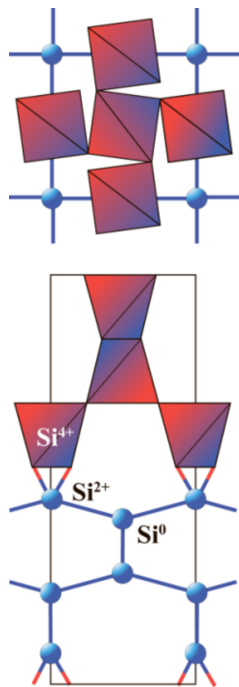


Рис. 9: Элементарная ячейка оптимизированной структуры СР, изображенная в двух проекциях. Тетраэдры SiO₄ обозначены полиэдрами. Атомы Si в слое кремния показаны синими кружками, атомы O_b в граничном слое – красными кружками.

Было изучено несколько СР с различной толщиной слоев (Si)_m/(SiO₂)_n ($m \times n$), где m - число монослоев Si в кремниевом слое, а n - число двойных слоев SiO₂ в оксидном слое. В

Таблица 2: Полная энергия структуры $E(n, m)$, энергия отнесенная к одному слою E_{red} и энергия формирования E_f (eV/cell) для CP Si/SiO₂.

$m \times n$	$E(m, n)$	E_{red}	E_f
1×2	-8594.3101	-716.1925	4.8619
1×1	-4526.1243	-565.7655	3.7401
2×1	-4986.3220	-415.5268	4.0993
2×2	-9054.2878	-565.8929	5.4410

таблице представлены энергии формирования CP для различных значений толщин слоев 2.

Из таблицы 2 следует, что отнесенные к одному слою энергии E_{red} существенно отличаются для всех четырех рассмотренных CP, при этом энергии формирования структур меньше для CP 1×1 и 2×1 , следовательно формирование CP с тонким слоем оксида выгоднее с энергитической точки зрения.

В дальнейшем изучались динамические свойства и спектры комбинационного рассеяния этих CP. Для полноценного анализа фононных спектров CP, целесообразно обсудить спектры составляющих объемных материалов. Кроме того, валидация выбранной схемы расчета должна проводиться именно на объемных материалах. Рассчитанные фононные дисперсионные зависимости, а также плотность фононных состояний кристаллов Si и $\tilde{\beta}$ -кristобалита построены на рисунке 10.

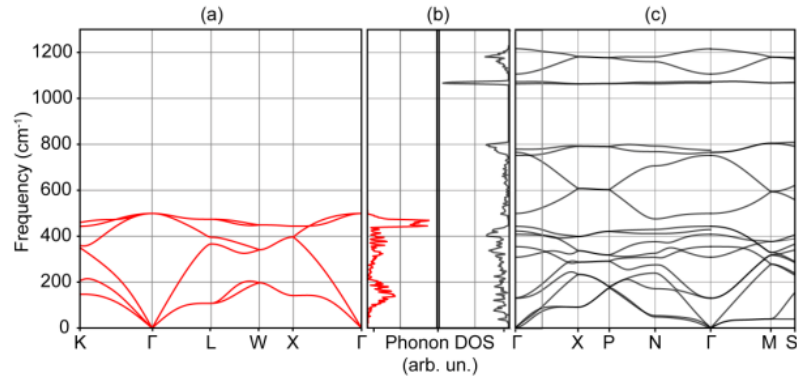


Рис. 10: Рассчитанные фононные дисперсии для кристаллов Si (a) и $\tilde{\beta}$ -кristобалита (c). Соответствующие функции плотности состояний (Density of States, DOS) фононов приведены на средней части рисунка (b).

Фононный спектр кубического кремния Si хорошо известен. Значения частот были определены теоретически [50] и экспериментально [51] для фононов как из центра, так и на границе ЗБ. Расчеты показали хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Что касается оксида кремния в фазе $\tilde{\beta}$ -кristобалита, то он существует при высоких температурах и, как показано в работах [52; 53], находится в неупорядоченном состоянии. Как следствие, линии в спектре инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния $\tilde{\beta}$ -кristобалита являются широкими и слабыми. Поэтому экспериментально определенные значения фононных частот оценивались лишь косвенно и только в Γ -точке. Тем не менее,

в случае оксида кремния, также получено удовлетворительное согласие данных расчетов и эксперимента.

При построении структур Si/SiO_2 из исходных объемных кристаллов была установлена пространственная группа такой СР – тетрагональная группа $P\bar{4}m2$ (#115), что соответствует довольно высокой симметрии начальной структуры. В работе был выполнен расчет фононного спектра, в котором были найдены колебательные моды с мнимой частотой. Таким образом, анализ динамических свойств показал неустойчивость такой структуры по отношению к фононным состояниям. Была разработана и применена методика смещения атомов вдоль нормальных координат мнимых мод начальной структуры. В результате таких искажений симметрия СР понижается, причем результирующая симметрия зависит от того фонона по которому производится искажение следующим образом: $A_2(i171.76) \rightarrow P\bar{4}$ (#81), $E(i147.18) \rightarrow Pm$ (#6), $E(i121.95) \rightarrow Pm$ и $B_1(i85.56) \rightarrow C222$ (#21). Структуры P_m и $C222$ также оказались динамически нестабильными (в фононном спектре обнаружены мнимые моды), поэтому для них был применен процесс искажения вдоль нормальных координат мнимых мод повторно. Результат итерационного поиска устойчивых структур сведен в таблице 3. В данной таблице, содержится энергии искаженных структур и соответствующие им пространственные группы, и число обнаруженных мнимых мод в фононном спектре.

Таблица 3: Энергия структур полученных путем искажения начальной структуры и число обнаруженных мнимых мод в фононном спектре

ПГ	Энергия	N мним. мод
$P\bar{4}m2$	-166.249	4
$P\bar{4}$	-166.331	0
$C222$	-166.251	5
Pm	-166.295	2
$C2$	-166.329	0
$P2$	-166.330	0

Для каждой из рассматриваемых структур был проведен расчет компонент рамановского тензора и построен спектр комбинационного рассеяния (Рис. 11). Полученные спектры существенно отличаются, что позволяет сделать вывод о сильной зависимости колебательного спектра от кристаллической структуры. Таким образом показано, что спектроскопия комбинационного рассеяния света может быть использована в качестве диагностического метода при определении типа упорядочения атомов в СР. Согласно данным, приведенным в таблице 3, структура с пространственной группой $P\bar{4}$ является наиболее выгодной с точки зрения минимума энергии, поэтому дальнейшее изучение фундаментальных свойств было выполнено для этой структуры.

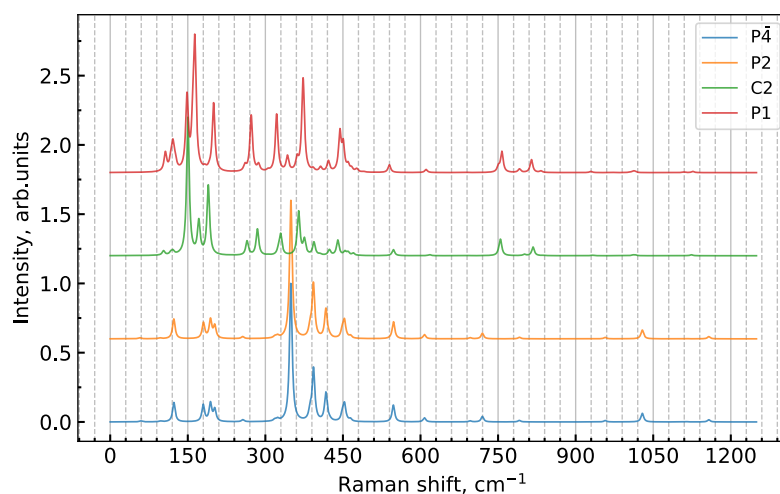


Рис. 11: КР-спектр для различных предполагаемых структур СР

Расчет динамических свойств СР позволил выполнить анализ атомных смещений колебательных мод. Исходя из частотного разделения фононного спектра наблюдаемого на дисперсионных зависимостях исходных объемных материалов Si и SiO₂ (рисунок 10) следует, что при совмещении этих материалов в единую СР фононные состояния будут смешиваться в частотном диапазоне от 0 до 500 см⁻¹, поскольку в этой области фононные состояния присутствуют как для кубического кремния так и для кристобалита, а в более высокочастотной области фононные состояния у кремния отсутствуют, поэтому в области частот выше 500 см⁻¹ колебательные состояния в СР, главным образом, должны проявляться в слое кремнезема. Анализ рассчитанных фононных мод подтвердил данное утверждение. Весь колебательный спектр можно условно разделить на 3 типа колебаний: моды локализованные в слое Si, моды локализованные в слое SiO₂ и распространяющиеся моды, или смешанные, когда смещение атомов, характерное для этих мод, наблюдается в обоих слоях СР. Примеры таких мод построены на рисунке 12.

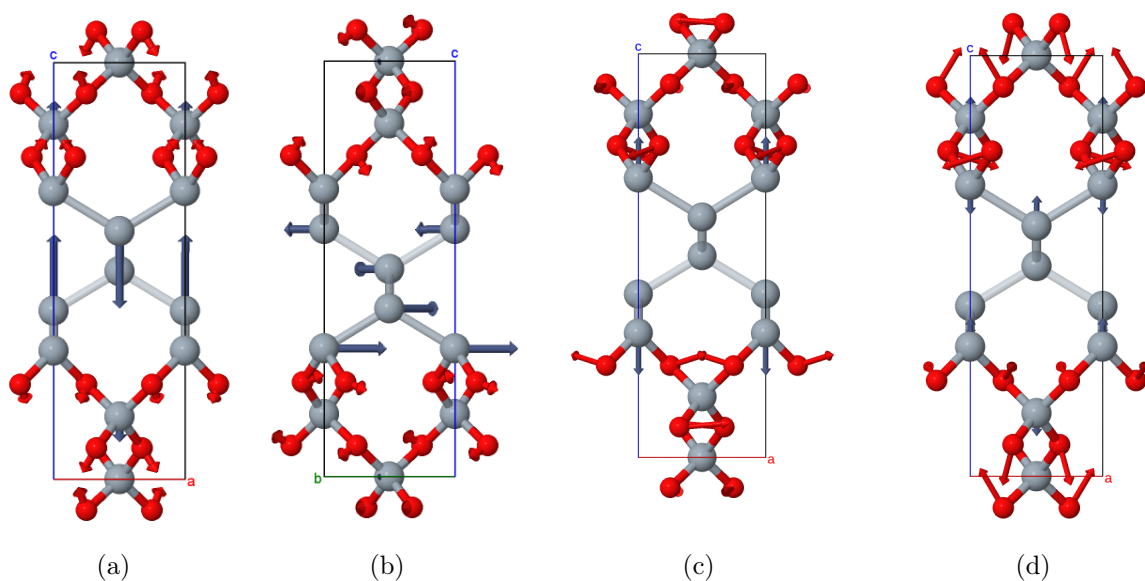


Рис. 12: Атомные смещения для фононов в CP Si/SiO₂ (a) локализованная мода A в Si, (b) локализованная мода E в Si, (c) локализованная мода A в SiO₂, (d) распространяющаяся мода E

Последний этап работы заключается в сравнении КР-спектров для структур CP с различным числом слоев Si и SiO₂. Результат расчета спектров представлен на рисунке 13.

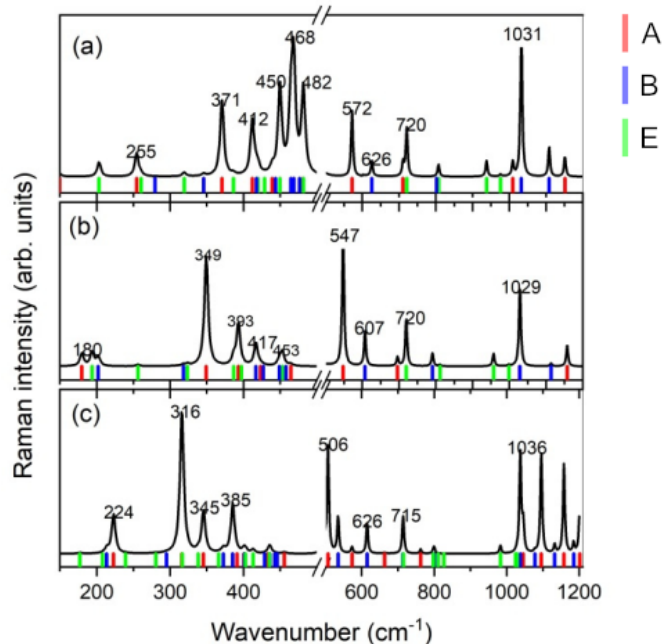


Рис. 13: Рассчитанные КР-спектры для CP (Si)₂/(SiO₂)₁ (a), (Si)₁/(SiO₂)₁ (b), (Si)₁/(SiO₂)₂. Положения мод с симметрией A , B и E -мод обозначены красными, синими и зелеными полосками соответственно. (c)

Из рисунка видно, что линия, связанная с E -модами, с частотой порядка 720 см⁻¹, является определяющей для этого типа CP. Положение пика практически не зависит от изменения толщины слоев. Анализ формы колебаний показал, что E -мода состоит из колебаний,

локализованных в цепочках $\text{Si}^{4+}-\text{O}-\text{Si}^{2+}$ вблизи плоскости границы раздела. Другие аналогичные E -моды, локализованные в цепочках внутри оксидных слоев, имеют более высокие частоты ($> 800 \text{ cm}^{-1}$) и крайне низкую активность в КР-спектре. Различие между этими модами связано с разной структурой мостиков $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$.

В низкочастотной области, во всех трех спектрах наблюдается общая тенденция: на нижней границе низкочастотной группы линий четко выделяется сильный пик, положение которого заметно меняется от структуры к структуре. Он расположен на 316 , 349 и 371 cm^{-1} для $\text{CP } 2 \times 1$, 1×1 и 1×2 соответственно. Анализ рассчитанных собственных векторов показал, что во всех структурах пики связаны с однотипными модами, а именно с продольными фононами на границе зоны X_1 . Можно показать, что положение этого пика в различных структурах определяется упругими деформациями в кремниевом слое.

Наконец, в высокочастотной области, спектры для трех сверхрешеток отличаются числом интенсивных пиков с частотой порядка 1030 cm^{-1} . Так для $\text{CP } 1 \times 2$ наблюдается серия линий, связанных с валентным колебанием $\text{Si}-\text{O}$ в слое кремнезема вследствие увеличения толщины слоя SiO_2 сопровождаемое схлопывание фононных ветвей. Таким образом, положение и число линий в спектрах КР может быть использовано в качестве диагностики толщин слоев короткопериодной сверхрешетки Si/SiO_2 .

4 Заключение

В работе представлены результаты комплексного изучения структурных, электронных и диэлектрических свойств ванадиевых бронз, литий маргонцевых нитридов и короткопериодных сверхрешеток Si/SiO_2 . Теоретически, с использованием неэмпирических квантово-механических расчетов, изучены структурные и спектроскопические свойства ванадиевых бронз LiV_2O_5 . Изучение структурных свойств позволило устранить неоднозначность в экспериментальном определении симметрии дельта и эpsilon фазы. В спектре центросимметричных структур обнаружены колебательные моды, которые указывают на нестабильность такого пространственного упорядочения. Установлено, что термодинамически устойчивыми являются структуры с пространственными группами $Cmc2_1$ и $Pmn2_1$ для дельта и эpsilon фазы соответственно. Моделирование спектров комбинационного рассеяния выявило характерную особенность в высокочастотной области спектра, которая позволяет идентифицировать полиморф в процессе интеркаляции.

Структурные параметры Li_7MnN_4 были уточнены с помощью метода Ритвельда, и хорошо согласуются с результатами *ab initio* расчетов. Электронная структура была рассчитана и установлено, что LMN относится к классу непрямозонных полупроводников с узкой запрещенной зоной. Это позволило разрешить противоречивые данные из литературы. Вычисленная ширина запрещенной зоны 0.95 eV находится в разумном согласии с экспериментальными данными, полученными из энергии края оптического поглощения ($\approx 1.18 \text{ eV}$) [22]. Расчеты показывают, что электронные состояния в верхней части валентной зоны образованы d - и p -состояниями атомов Mn и N соответственно, а магнитные свойства материала демонстрируют

ферромагнитный порядок с суммарным спином $16\mu_B$.

Впервые, экспериментально измерены спектры комбинационного рассеяния LMN, и проведен их анализ на основе *ab initio* расчетов. Такой подход позволяет соотнести основные пики в спектрах формам колебаний, определенных из расчетов. Природа наиболее интенсивного пика 700 см^{-1} в КР-спектрах была установлена и приписана полностью симметричной MnN_4 “дышащей” моде. Также показано, что спектроскопия комбинационного рассеяния является очень эффективным методом для определения степени окисления марганца в LMN и ее реакционной способности в воздухе. Комплексный экспериментальный и вычислительный подход с использованием КР-спектров позволяет получить основные соотношения структура-спектр, что имеет большое значение в понимании локальных структурных изменений, индуцированных в LMN в процессе оперирования в качестве электрода.

В результате моделирования структуры сверхрешетки Si/SiO_2 , была изучена структура границы раздела между слоем кристаллического кремния и слоем кристобалита SiO_2 . Установлено, что граница раздела формируется при прямом сращивании двух кубических решеток.

Оптимизация структурных параметров позволила определить динамически стабильные гетероструктуры. Стабильность оптимизированных структур была проверена впервые с помощью расчетов динамических свойств. В сверхрешетках, в которых обнаружены фононы с мнимыми частотами, применялась процедура искажения структуры вдоль нормальных координат “нестабильных” фононных мод. Полученные новые структуры также проходили процедуру оптимизации геометрии с последующим расчетом фононного спектра. Для наиболее устойчивой конфигурации сверхрешетки была рассчитана полная энергия, что в совокупности с энергиями исходных кристаллов позволило оценить энергию образования наноструктуры.

Было обнаружено, что кремниевая подрешетка сохраняет свою квази-кубическую структуру, тогда как оксидная подрешетка заметно деформируется путем вращения тетраэдров SiO_4 вокруг оси перпендикулярной плоскости границы раздела. Такие деформации обуславливают гибкость решетки кристобалита, что позволяет ей “срачиваться” с решеткой кремния, несмотря на большое несоответствие структурных параметров.

После рассмотрения фононных состояний в сверхрешетках был проведен расчет КР-спектров этих систем. Моды, которые вносят наибольший вклад в спектр, сопоставлены с модами объемных кристаллов. Исследована зависимость характеристик этих мод от толщины слоев сверхрешеток.

Подтверждено, что моды из высокочастотной области спектра локализованы в оксидном слое. В этой спектральной области общий вид фононного спектра слабо зависит от толщины кремниевого слоя. Обнаружено, что при увеличении толщины слоев в фононном спектре появляются локализованные фононные моды, которые становятся активными в КР-спектре из-за схлопывания Зоны Бриллюэна. В результате возникает серия спектральных линий, количество которых позволяет оценить толщину оксидного слоя.

Список литературы

1. Vanadium pentoxide cathode materials for high-performance lithium-ion batteries enabled by a hierarchical nanoflower structure via an electrochemical process / Y. Tang [и др.] // J. Mater. Chem. A. — 2013. — Т. 1, № 1. — С. 82–88. — ISSN 2050-7496. — DOI: 10.1039/c2ta00351a.
2. *Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.-P.* Raman Microspectrometry applied to the study of electrode materials for lithium batteries // Chemical Reviews. — 2009. — Ноябрь. — Т. 110, № 3. — С. 1278–1319. — ISSN 1520-6890. — DOI: 10.1021/cr800344k.
3. *Baddour-Hadjean R., Marzouk A., Pereira-Ramos J. P.* Structural modifications of $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ in a composite cathode ($0 \leq x \leq 2$) investigated by Raman microspectrometry // Journal of Raman Spectroscopy. — 2011. — Июнь. — Т. 43, № 1. — С. 153–160. — DOI: 10.1002/jrs.2984.
4. Vibrational spectra and valence force field of crystalline V_2O_5 / L. Abello [и др.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. — 1983. — Янв. — Т. 39, № 7. — С. 641–651. — ISSN 0584-8539. — DOI: 10.1016/0584-8539(83)80040-3.
5. *Aurbach D.* Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries // Journal of Power Sources. — 2000. — Aug. — Vol. 89, no. 2. — P. 206–218. — ISSN 03787753. — DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00431-6.
6. A high precision coulometry study of the sei growth in Li/graphite cells / A. J. Smith [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. — 2011. — Vol. 158, no. 5. — A447. — ISSN 00134651. — DOI: 10.1149/1.3557892.
7. *Waldmann T., Hogg B.-I., Wohlfahrt-Mehrens M.* Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-Ion cells- A review // Journal of Power Sources. — 2018. — Apr. — Vol. 384. — P. 107–124. — ISSN 03787753. — DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.063.
8. *Ohzuku T., Ueda A., Yamamoto N.* Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells // Journal of The Electrochemical Society. — 1995. — Май. — Т. 142, № 5. — С. 1431–1435. — ISSN 0013-4651, 1945-7111. — DOI: 10.1149/1.2048592.
9. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries / S. Gori-parti [et al.] // Journal of Power Sources. — 2014. — July. — Vol. 257. — P. 421–443. — ISSN 03787753. — DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.103.
10. *Reddy M. V., Subba Rao G. V., Chowdari B. V. R.* Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries // Chemical Reviews. — 2013. — July. — Vol. 113, no. 7. — P. 5364–5457. — ISSN 0009-2665, 1520-6890. — DOI: 10.1021/cr3001884.
11. *Tarascon J.-M., Armand M.* Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // Materials for Sustainable Energy. — Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 10/2010. — P. 171–179. — ISBN 978-981-4317-64-1 978-981-4317-66-5. — DOI: 10.1142/9789814317665_0024.

12. Comparison of the electrochemical properties of metallic layered nitrides containing cobalt, nickel and copper in the 1V—0.02V potential range / J. Ducros [et al.] // *Electrochemistry Communications*. — 2007. — Oct. — Vol. 9, no. 10. — P. 2496–2500. — ISSN 13882481. — DOI: 10.1016/j.elecom.2007.07.022.
13. Ball-milled Li_7MnN_4 : An attractive negative electrode material for lithium-ion batteries / E. Panabière [et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2013. — May. — Vol. 97. — P. 393–397. — ISSN 00134686. — DOI: 10.1016/j.electacta.2013.03.012.
14. *Shodai T.* Study of $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (M: Co, Ni or Cu) system for use as anode material in lithium rechargeable cells // *Solid State Ionics*. — 1996. — July. — Vol. 86–88. — P. 785–789. — ISSN 01672738. — DOI: 10.1016/0167-2738(96)00174-9.
15. A novel lithium intercalation compound based on the layered structure of lithium nitridonickelates $\text{Li}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{N}$ / J. Ducros [et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2007. — Aug. — Vol. 52, no. 24. — P. 7035–7041. — ISSN 00134686. — DOI: 10.1016/j.electacta.2007.05.037.
16. Layered lithium cobalt nitrides: A new class of lithium intercalation compounds / J. B. Ducros [и др.] // *Journal of Power Sources*. — 2008. — T. 175, № 1. — С. 517–525. — ISSN 03787753. — DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.09.052.
17. *Juza R., Anschütz E., Puff H.* Die struktur von Li_7VN_4 und Li_7MnN_4 // *Angewandte Chemie*. — 1959. — Февр. — Т. 71, № 4. — С. 161–161. — DOI: 10.1002/ange.19590710406.
18. Ex situ NMR and neutron diffraction study of structure and lithium motion in Li_7MnN_4 / J. Cabana [и др.] // *Solid State Ionics*. — 2005. — Т. 176, № 29/30. — С. 2205–2218. — ISSN 01672738. — DOI: 10.1016/j.ssi.2005.07.001.
19. Unravelling redox processes of Li_7MnN_4 upon electrochemical Li extraction-insertion using operando XAS / D. Muller-Bouvet [и др.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2017. — Т. 19, № 40. — С. 27204–27211. — ISSN 14639076. — DOI: 10.1039/c7cp05207c.
20. *Kuriyama K., Suzuki Y., Kushida K.* Small polaron transport in Li_7MnN_4 containing isolated MnN_4 tetrahedra // *Solid State Communications*. — 2008. — Дек. — Т. 148, № 11/12. — С. 508–510. — ISSN 0038-1098. — DOI: 10.1016/j.ssc.2008.10.001.
21. *Suzuki S.* Electronic structure and electrochemical properties of electrode material $\text{Li}_{7-x}\text{MnN}_4$ // *Solid State Ionics*. — 1999. — Янв. — Т. 116, № 1/2. — С. 1–9. — ISSN 0167-2738. — DOI: 10.1016/s0167-2738(98)00337-3.
22. Electronic structural difference between Li_7VN_4 and Li_7MnN_4 due to the replacement of V with Mn: A simulation by a discrete variational $X\alpha$ method / K. Kushida [и др.] // *Physica B: Condensed Matter*. — 2010. — Май. — Т. 405, № 9. — С. 2305–2310. — ISSN 0921-4526. — DOI: 10.1016/j.physb.2010.02.033.
23. *Graham E., Fulghum N., Altieri K.* Global Electricity Review 2025 : тех. отч. / EMBER. — 2025. — URL: <https://ember-energy.org/app/uploads/2025/04/Report-Global-Electricity-Review-2025.pdf>.

24. *Okada Y., Tokumaru Y.* Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K // Journal of Applied Physics. — 1984. — Июль. — Т. 56, № 2. — С. 314–320. — ISSN 1089-7550. — DOI: 10.1063/1.333965.
25. *Cullis A. G., Canham L. T., Calcott P. D. J.* The structural and luminescence properties of porous silicon // Journal of Applied Physics. — 1997. — Август. — Т. 82, № 3. — С. 909–965. — ISSN 1089-7550. — DOI: 10.1063/1.366536.
26. *Takeda K., Shiraishi K.* Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite // Physical Review B. — 1994. — Ноябрь. — Т. 50, № 20. — С. 14916–14922. — ISSN 1095-3795. — DOI: 10.1103/physrevb.50.14916.
27. *Guzmán-Verri G. G., Lew Yan Voon L. C.* Electronic structure of silicon-based nanostructures // Physical Review B. — 2007. — Август. — Т. 76, № 7. — ISSN 1550-235X. — DOI: 10.1103/physrevb.76.075131.
28. Direct band gap silicon allotropes / Q. Wang [и др.] // Journal of the American Chemical Society. — 2014. — Июль. — Т. 136, № 28. — С. 9826–9829. — ISSN 1520-5126. — DOI: 10.1021/ja5035792.
29. *Oreshonkov A., Roginskii E., Atuchin V.* New candidate to reach Shockley–Queisser limit: The DFT study of orthorhombic silicon allotrope Si(oP32) // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 2020. — Февр. — Т. 137. — С. 109219. — DOI: 10.1016/j.jpcs.2019.109219.
30. *Whittingham M. S.* The role of ternary phases in cathode reactions // Journal of The Electrochemical Society. — 1976. — Т. 123, № 3. — С. 315.
31. *Esparcia E., Joo J., Lee J.* Vanadium oxide bronzes as cathode active materials for non-lithium-based batteries // CrystEngComm. — 2021. — Т. 23, № 31. — С. 5267–5283.
32. The $\delta \rightarrow \varepsilon \rightarrow \gamma$ LiV_2O_5 high temperature phase transitions evidenced by synchrotron X-Ray powder diffraction analysis / C. Satto [и др.] // Journal of Solid State Chemistry. — 1999. — Август. — Т. 146, № 1. — С. 103–109. — DOI: 10.1006/jssc.1999.8314.
33. Electrochemical and structural characterization of lithium intercalation and deintercalation in the γ - LiV_2O_5 bronze / J. Cocciantelli [и др.] // Solid State Ionics. — 1992. — Т. 50, № 1/2. — С. 99–105.
34. Mesoporous lithium vanadium oxide as a thin film electrode for lithium-ion batteries: comparison between direct synthesis of LiV_2O_5 and electrochemical lithium intercalation in V_2O_5 / S. Caes [и др.] // Journal of Materials Chemistry A. — 2014. — Т. 2, № 16. — С. 5809–5815.
35. The structure of the lithium-inserted metal oxide δ - LiV_2O_5 / R. Cava [и др.] // Journal of Solid State Chemistry. — 1986. — Ноябрь. — Т. 65, № 1. — С. 63–71. — DOI: 10.1016/0022-4596(86)90089-7.

36. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties / X. Gonze [и др.] // Comput. Phys. Commun. — 2009. — Дек. — Т. 180, № 12. — С. 2582–2615. — DOI: 10.1016/j.cpc.2009.07.007.
37. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces / J. P. Perdew [и др.] // Physical Review Letters. — 2008. — Апр. — Т. 100, № 13. — С. 136406. — DOI: 10.1103/physrevlett.100.136406. — URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
38. *Hamann D. R.* Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. — 2013. — Авг. — Т. 88, № 8. — С. 085117. — DOI: 10.1103/physrevb.88.085117.
39. Potentiodynamics of the zinc and proton storage in disordered sodium vanadate for aqueous Zn-Ion batteries / X. Shan [и др.] // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2020. — Ноябрь. — Т. 12, № 49. — С. 54627–54636. — ISSN 1944-8252. — DOI: 10.1021/acsami.0c15621.
40. *Zhou B., He D.* Raman spectrum of vanadium pentoxide from density-functional perturbation theory // J. Raman Spectrosc. — 2008. — Т. 39. — С. 1475. — DOI: 10.1002/jrs.2025.
41. *Baddour-Hadjean R., Raekelboom E., Pereira-Ramos J. P.* New structural characterization of the $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ system provided by Raman spectroscopy // Chemistry of Materials. — 2006. — Июль. — Т. 18, № 15. — С. 3548–3556. — DOI: 10.1021/cm060540g.
42. Investigation of the chemical stability of Li_7MnN_4 in air / E. Panabière [et al.] // Corrosion Science. — 2013. — Dec. — Vol. 77. — P. 64–68. — ISSN 0010938X. — DOI: 10.1016/j.corsci.2013.07.027.
43. Detailed redox mechanism and self-discharge diagnostic of 4.9 V $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ spinel cathode revealed by Raman spectroscopy / A. Bhatia [и др.] // Journal of Materials Chemistry A. — 2021. — Т. 9, № 23. — С. 13496–13505. — ISSN 20507496. — DOI: 10.1039/d1ta00989c.
44. *Hane M., Miyamoto Y., Oshiyama A.* Atomic and electronic structures of an interface between silicon and β -cristobalite // Physical Review B. — 1990. — June 15. — Vol. 41, no. 18. — P. 12637–12640. — ISSN 0163-1829, 1095-3795. — DOI: 10.1103/PhysRevB.41.12637. — (Visited on 04/08/2025).
45. Geometric and electronic structures of SiO_2/Si (001) interfaces / T. Yamasaki [et al.] // Physical Review B. — 2001. — Mar. 1. — Vol. 63, no. 11. — P. 115314. — ISSN 0163-1829, 1095-3795. — DOI: 10.1103/PhysRevB.63.115314. — (Visited on 04/08/2025).
46. *Ribeiro M., Fonseca L. R. C., Ferreira L. G.* Accurate prediction of the Si/SiO_2 interface band offset using the self-consistent *ab Initio* DFT/LDA-1/2 method // Physical Review B. — 2009. — June 23. — Vol. 79, no. 24. — P. 241312. — ISSN 1098-0121, 1550-235X. — DOI: 10.1103/PhysRevB.79.241312. — (Visited on 04/08/2025).

47. *Kageshima H., Shiraishi K.* Silicon-kicking-out mechanism in initial oxide formation on hydrogen-terminated silicon (100) surfaces // *Applied Surface Science*. — 1998. — June. — Vol. 130–132. — P. 176–181. — ISSN 01694332. — DOI: 10.1016/S0169-4332(98)00046-4. — (Visited on 04/23/2025).
48. Si–SiO₂ interface band-gap transition – effects on MOS inversion layer / S. Markov [et al.] // *physica status solidi (a)*. — 2008. — June. — Vol. 205, no. 6. — P. 1290–1295. — ISSN 1862-6300, 1862-6319. — DOI: 10.1002/pssa.200778154. — (Visited on 04/23/2025).
49. *Huang S., Xiao H., Shou S.* Annealing temperature dependence of Raman scattering in Si/SiO₂ superlattice prepared by magnetron sputtering // *Applied Surface Science*. — 2009. — Feb. — Vol. 255, no. 8. — P. 4547–4550. — ISSN 01694332. — DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.11.069. — (Visited on 04/23/2025).
50. *Ab Initio* calculation of phonon dispersions in semiconductors / P. Giannozzi [et al.] // *Physical Review B*. — 1991. — Mar. 15. — Vol. 43, no. 9. — P. 7231–7242. — ISSN 0163-1829, 1095-3795. — DOI: 10.1103/PhysRevB.43.7231. — (Visited on 04/23/2025).
51. *Nilsson G., Nelin G.* Study of the homology between silicon and germanium by thermal-neutron spectrometry // *Physical Review B*. — 1972. — Nov. 15. — Vol. 6, no. 10. — P. 3777–3786. — ISSN 0556-2805. — DOI: 10.1103/PhysRevB.6.3777. — (Visited on 04/23/2025).
52. *Coh S., Vanderbilt D.* Structural stability and lattice dynamics of SiO₂ cristobalite // *Physical Review B*. — 2008. — Aug. 21. — Vol. 78, no. 5. — P. 054117. — ISSN 1098-0121, 1550-235X. — DOI: 10.1103/PhysRevB.78.054117. — (Visited on 04/08/2025).
53. *Swainson I. P., Dove M. T., Palmer D. C.* Infrared and Raman spectroscopy studies of the $\alpha - \beta$ phase transition in cristobalite // *Physics and Chemistry of Minerals*. — 2003. — 1 июля. — Т. 30, № 6. — С. 353–365. — ISSN 0342-1791, 1432-2021. — DOI: 10.1007/s00269-003-0320-8. — (Дата обр. 23.04.2025).